

PCT/CH 02 / 00 177

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 03 APR 2002

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 32 928.8

Anmeldetag: 3. Juli 2001

Anmelder/Inhaber: Bühler AG, Uzwil/CH

Bezeichnung: Modifizierte nachkondensierte Polyester

IPC: C 08 G 63/80

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. Oktober 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

Modifizierte nachkondensierte Polyester

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Polyesters mit verbesserten rheologischen und mechanischen Eigenschaften gemäss Anspruch 1, auf ein durch das erfindungsgemässe Verfahren hergestelltes Produkt mit verbesserten mechanischen Eigenschaften gemäss Anspruch 18 sowie auf ein für die Herstellung eines derartigen modifizierten Polyesters verwendbares Additivpaket gemäss Anspruch 20.

Es ist bekannt, Polyester zur Verbesserung der rheologischen wie auch mechanischen Eigenschaften zusammen mit reaktiven Additiven zu verarbeiten. Erfolgt diese Verarbeitung in der Schmelze zum Beispiel in einem Extruder, so ist der Polyester gleichzeitig zu der Aufbaureaktion mit dem reaktiven Additiv auch verschiedenen Abbaureaktionen unterworfen, die das Erreichen eines hohen Molekulargewichts begrenzen oder ihm sogar entgegenwirken.

Besonders dann, wenn Additive mit drei oder mehreren funktionellen Gruppen eingesetzt werden, kann ein inhomogenes Gemisch aus stark vernetzten Partikeln oder Gels in einer sonst niedermolekularen Matrix entstehen.

Demzufolge müssen kurze Verarbeitungszeiten eingesetzt werden, die es jedoch nicht zulassen, dass sämtliche oder nahezu sämtliche der reaktiven Stellen des reaktiven Additives mit dem Polyester reagieren.

Es ist auch bekannt, dass sich durch Nachkondensation in der Festphase eine vollständigere Reaktion erzielen lässt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass sich durch den Einsatz der üblicherweise kleinen reaktiven Additivmoleküle mit einigen wenigen funktionellen Gruppen nur eine geringe Anzahl von Polyesterketten miteinander verbinden lässt ohne gleichzeitig zu einer Vernetzung und somit Inhomogenität und/oder Versprödung zu führen.

Auch beim Einsatz eines mehrheitlich linearen Makromoleküls mit mehreren funktionellen Gruppen besteht die Gefahr der Vernetzung.

Beim Einsatz von reaktiven Additiven mit nur zwei funktionellen Gruppen besteht zwar keine Gefahr der Vernetzung, eine Verzweigung zur Verbesserung der rheologischen Eigenschaften kann jedoch nicht erzielt werden.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem eine grosse Zahl von Polyesterketten zu Makromolekülen mit hohem Verzweigungsgrad und sehr hohem Molekulargewicht verbunden werden, ohne dabei jedoch eine massgebliche Menge an Vernetzungen zu erzeugen.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren nach Anspruch 1 gelöst, das durch die folgenden Schritte gekennzeichnet ist:

- Mischen eines Polyesters mit einem hypervernetzten Polymer (HBP) und Aufschmelzen des Gemisches;
- Überführen der geschmolzenen Mischung durch Abkühlen in eine feste Form;
- Durchführen einer Festphasen-Nachkondensation an der Mischung in fester Form.

Mittels des erfindungsgemässen Verfahrens lassen sich gezielt modifizierte Polyester mit speziellen rheologischen und letztendlich speziellen mechanischen Eigenschaften für spezielle Endprodukte aus diesem Polyestermaterial herstellen, indem in den genannten Schritten die folgenden und ggf. noch weitere Parameter je nach Bedarf eingestellt werden:

- Konzentration des HBP in dem zu verarbeitenden Gemisch
- Art des HBP, insbesondere Art und Zahl der funktionellen Gruppen
- Behandlungsdauer in dem jeweiligen Schritt
- Behandlungstemperatur in dem jeweiligen Schritt
- Intensität der auf das Gemisch einwirkenden Scherung
- etc.

Dadurch können insbesondere sowohl der Verzweigungsgrad als auch der Vernetzungsgrad der Makromoleküle gezielt beeinflusst werden. So kann z.B. durch mehr Verzweigung der einzelnen separaten Moleküle und gleichzeitig weniger Vernetzung der Moleküle eine hohe Schmelzeviskosität (hohe IV) bei gleichzeitig geringer Sprödigkeit/Bruchfestigkeit der erstarrten Schmelze (Endprodukt) erzielt werden.

Weitere vorteilhafte Ausführungen des erfindungsgemässen Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen und aus der folgenden Beschreibung wesentlicher Elemente der vorliegenden Erfindung.

PET

Ein Polyester, insbesondere ein thermoplastisches Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyethylnaphthalat oder Polycarbonat, wird verwendet. Sowohl Neumaterial als auch rezykliertes Material, insbesondere in Form rezyklierter PET-Flaschenschnitzel, kann verwendet werden. Das Polyestermaterial kann als Homopolymer oder als Copolymer vorliegen, wobei das Molekulargewicht des Polyesters, gemessen als intrinsische Viskosität IV, zwischen 0.2 und 1.0, typischerweise zwischen 0.6 und 0.85 dl/g liegt. Rezykliertes Material umfasst Material, das als Konsumenten-Rezyklat wie auch industrielles Rezyklat von Produkten wie Flaschen, Folien oder Fasern anfällt und entweder direkt verarbeitet wird oder vorgängig sortiert, gewaschen und zerkleinert wird.

HBP

Als hyperverzweigtes Polymer (Hyper Branched Polymer: HBP) oder auch als hyperverzweigte dendritische Makromoleküle (Hyperbranched Dendritic Macromolecules) werden generell dreidimensionale, stark verzweigte Moleküle mit einer baumähnlichen Verzweigungsstruktur bezeichnet. Dazu gehören die stark symmetrischen Dendrimere, wie auch ähnliche Strukturen mit höherem Asymmetriegrad. Hyperverzweigte dendritische Makromoleküle bestehen aus einem Kern mit einer oder mehreren reaktiven Stellen oder funktionellen Gruppen und einer Anzahl Verzweigungsschichten, die aus einem oder mehreren verzweigten Kettenverlängerern mit wenigstens drei reaktiven Stellen oder funktionellen Gruppen bestehen; sowie optional einer oder mehrerer Abstandhalterschichten und/oder einer Schicht kettenbeendender Moleküle oder funktioneller

Gruppen, wobei zumindest eine reaktive Stelle oder funktionelle Gruppe mit einer reaktiven Stelle des Polyesters reagieren und zu einer Verbindung führen kann. Für die Reaktion mit Polyester bevorzugte funktionelle Gruppen sind zum Beispiel Hydroxyl-, Epoxy-, Anhydrid- oder Carboxyl- Gruppen. Durch Wiederholung der Verzweigungsschichten kann eine erhöhte Anzahl von funktionellen Gruppen erzielt werden. Eine genaue Beschreibung ist in der WO 97/45474 gegeben, die hiermit in diese Anmeldung eingeschlossen wird.

Additive

Das HBP kann alleine oder als Bestandteil eines Additivpaketes zugegeben werden. Zur Herstellung des Additivpaketes werden weiter Additive eingesetzt aus der Gruppe der Schlagzähmodifikatoren, Nukleierungsmittel, Farbstoffe und Pigmente, Stabilisatoren, Verträglichkeitsmachern, molekulargewichtserhöhenden oder elastizitätserhöhenden Additive, verstärkenden Fasern oder Füllstoffe. Zusätzlich kann ein Trägermaterial verwendet werden, in das sich alle Additive einarbeiten lassen. Das Additivpaket kann sowohl als homogenes Pulver oder Granulat wie auch als einfache Additivmischung vorliegen.

Verarbeiten: Mischen

Das Mischen und Schmelzen des Polyesters mit dem HBP kann in einem Extruder, Knetter oder einer anderen geeigneten Apparatur erfolgen. Als Extruder können sowohl Einwellen- und Zweiwellenextruder in Frage, als auch Mehrwellenextruder wie ein Ringextruder oder Planetenextruder. Der Polyester und das HBP können sowohl gleichzeitig wie auch nacheinander in die Mischapparatur eingebracht werden. Dabei kann das HBP als Feststoff dem Polyester im festen wie auch im geschmolzenem Zustand zugeführt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, den Polyester und das HBP in getrennten Maschinen aufzuschmelzen und erst anschliessend zu vermischen.

Das HBP kann während des Aufschmelzens und Mischens mit dem Polyester reagieren. Dabei soll der Prozess so geführt werden, insbesondere durch Kontrolle der Verweilzeit und der Temperatur, dass nicht alle freien reaktiven Endgruppen mit dem Polyester reagieren.

Zur Verarbeitung des Polyesters ist es sinnvoll, den Polyester und gegebenenfalls auch das HBP von Wasser zu befreien. Dies geschieht nach bekannten Trocknungsverfahren entweder in einem separaten Trockner oder auch in einem Extruder, und zwar solange sich die Materialien noch im festen Zustand befinden oder aber auch durch Entgasung der Schmelze.

Weitere Verfahrensschritte können dem Aufschmelzvorgang folgen, wie zum Beispiel eine Schmelzeentgasung, Schmelzefiltration, Einmischung und Homogenisierung weiterer Additive oder ein Druckaufbau zur Formgebung und Förderung des Materiales.

Das geschmolzene Material wird durch Abkühlen in Kontakt mit einem geeignetem Kühlmedium, wie zum Beispiel Luft, Wasser oder einer gekühlten Oberfläche, in die Feste Form zurückgeführt. Vorzugsweise wird das Material zuvor durch eine formgebende Düse oder in eine Form gepresst. Ein übliches Verfahren ist die Granulation zum Beispiel durch Stranggranulation oder Kopfgranulation. Es können aber auch Folien oder andere geformte Stücke gegebenenfalls nach einer Zerkleinerung eingesetzt werden.

Verarbeiten: Festphasen-Nachkondensation und Kristallisation

Während des Schrittes der Festphasen-Nachkondensation reagieren ein Teil oder alle der noch freien reaktiven Endgruppen des HBP mit dem Polyester. Gleichzeitig reagieren die Moleküle des Polyesters miteinander. Beides führt zu einer Erhöhung des Molekulargewichtes, wobei je nach Menge an HBP und Vollständigkeit der Reaktion ein verzweigter oder vernetzter modifizierter Polyester entsteht. In vielen Fällen ist eine Vernetzung nicht erwünscht (Sprödigkeit), und die HBP-Konzentration und Prozessbedingungen werden so gewählt, dass ein verzweigter modifizierter Polyester entsteht.

Die Festphasen-Nachkondensation kann sowohl kontinuierlich wie auch als Batch-Prozess unter Vakuum oder in einem Gasstrom, wie zum Beispiel Luft, Stickstoff, Wasserdampf oder Kohlendioxid, erfolgen.

Vor dem Schritt der Festphasen-Nachkondensation muss üblicherweise ein Schritt der Kristallisation erfolgen. Dieser Kristallisationsschritt kann als Bestandteil des Abkühl-

oder Granulationsprozesses oder auch innerhalb des Nachkondensationsreaktors erfolgen. Der Kristallisationsschritt kann aber auch in einem gesonderten Prozessschritt erfolgen. Typischerweise Verwendung finden Reaktoren mit mechanischen Rührern, in denen das Produkt erwärmt wird, oder Apparate, in denen das Produkt durch einen Gasstrom erhitzt und bewegt wird, wie z.B. in einem Fliessbett-, Wirbelbett- oder Sprudelbettapparat. Die Kristallisation kann in einem oder mehreren Schritten erfolgen.

Der Festphasen-Nachkondensation kann ein weiterer Schritt zur Abkühlung oder zur Weiterverarbeitung folgen. Das Abkühlen kann als Bestandteil des Nachkondensationsprozesses oder in einem gesonderten Prozessschritt erfolgen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Polyesters mit verbesserten rheologischen und mechanischen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyester mit einem hypervernetzten Polymer (HBP) gemischt und aufgeschmolzen wird, die geschmolzene Mischung durch Abkühlen in eine feste Form überführt wird und die Mischung in fester Form einer Festphasen-Nachkondensation unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Polyester ein Polyethylenterephthalat ist.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Polyester ein rezykliertes Polyethylenterephthalat ist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das HBP sechs oder mehr freie reaktive Gruppen und vorzugsweise zwölf oder mehr freie reaktive Gruppen besitzt.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die reaktiven Endgruppen des HBP Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid oder Epoxy-Gruppen, vorzugsweise Hydroxyl-Gruppen sind.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das HBP in einer Konzentration bezogen auf den Polyesteranteil von 0.005% bis 5%, vorzugsweise zwischen 0.02% und 0.4% vorliegt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Mischen und Aufschmelzen des Polyesters und des HBP in einem oder mehreren Extrudern erfolgt:

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei zumindest einer der verwendeten Extruder ein Zweiwellenextruder oder Mehrwellenextruder ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei zumindest in einem der Extruder ein oder mehrere weitere Verfahrensschritte erfolgen.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der eine oder die mehreren weiteren Verfahrensschritte mindestens einer der Schritte Vortrocknung, Entgasung, Einbringung weiterer Additive oder Homogenisierung sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei zumindest nach der Extrusion in einem der Extruder ein oder mehrere weitere Verfahrensschritte folgen.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der eine oder die mehreren weiteren Verfahrensschritte mindestens einer der Schritte Druckaufbau, Schmelzefiltration, Entgasung oder Homogenisierung sind.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die geschmolzene Mischung granuliert wird.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die geschmolzene Mischung durch eine Stranggranulation granuliert wird.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Festphasen-Nachkondensation bei einer Temperatur zwischen 150°C und 250°C erfolgt.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Festphasen-Nachkondensation kontinuierlich erfolgt.
17. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei vor der Festphasen-Nachkondensation ein Schritt zur Kristallisation erfolgt.

18. Produkt, das durch dieses Verfahren hergestellt wird, wobei die nachkondensierte Mischung in einem weiteren Verfahrensschritt zu dem Produkt verarbeitet wird.
19. Produkt nach Anspruch 18, wobei es sich bei dem weiteren Verfahrensschritt um ein Spritzgussverfahren, ein Extrusionsblasverfahren, ein Folienextrusionsverfahren, ein Profilextrusionsverfahren, ein Schäumverfahren oder ein Verfahren zur Herstellung von Fasern, Garnen oder Verpackungsbändern handelt.
20. Additivpaket zur Herstellung eines modifizierten Polyesters, bestehend aus einem HBP und einem oder mehreren weiteren Additiven.
21. Additivpaket nach Anspruch 20, wobei die reaktiven Endgruppen des HBP Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid oder Epoxy-Gruppen, vorzugsweise Hydroxyl-Gruppen sind.

Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Polyesters mit verbesserten rheologischen und mechanischen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyester mit einem hypervernetzten Polymer (HBP) gemischt und aufgeschmolzen wird, die geschmolzene Mischung durch Abkühlen in eine feste Form überführt wird und die Mischung in fester Form einer Festphasen-Nachkondensation unterzogen wird, sowie auf ein Produkt, das durch dieses Verfahren hergestellt wird, wobei die nachkondensierte Mischung in einem weiteren Verfahrensschritt zu dem Produkt verarbeitet wird.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 02/00177

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G63/80 C08G63/91 C08L101/00 C08L101/08 C08L101/02
C08L67/00 C08G81/00 C08L67/02 C08G81/02 C08G83/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CARR P L ET AL: "Dielectric and mechanical characterization of aryl ester dendrimer/PET blends" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, Bd. 37, Nr. 12, 1996, Seiten 2395-2401, XP004069150 ISSN: 0032-3861 Zusammenfassung Seite 2395, rechte Spalte -Seite 2396, linke Spalte --- -/-	18,19



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

22. Mai 2002

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

13/06/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Masson, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCI/CH 02/00177

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	MULKERN T J ET AL: "Processing and characterization of reactive polystyrene/hyperbranched polyester blends" POLYMER, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., GB, Bd. 41, Nr. 9, April 2000 (2000-04), Seiten 3193-3203, XP004184965 ISSN: 0032-3861 Zusammenfassung Seite 3194, rechte Spalte -Seite 3195, rechte Spalte ---	1-21
X	US 5 998 565 A (FROEHLING PETER ERNST ET AL) 7. Dezember 1999 (1999-12-07) Spalte 1, Zeile 4 - Zeile 7 Spalte 1, Zeile 47 -Spalte 2, Zeile 37 Spalte 5, Zeile 21 - Zeile 34 Spalte 6, Zeile 11 - Zeile 34 Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 46 ---	18-21
A	US 6 099 778 A (NELSON GREGORY WAYNE ET AL) 8. August 2000 (2000-08-08) Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 39 Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 29; Ansprüche ---	1-21
A	EP 0 819 716 A (SINCO ENG SPA) 21. Januar 1998 (1998-01-21) Spalte 1, Zeile 3 - Zeile 12 Spalte 2, Zeile 39 -Spalte 3, Zeile 7; Ansprüche; Beispiel 2 ---	1-17
X,P	WO 01 74946 A (GEN ELECTRIC) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) Seite 1, Zeile 1-3 Seite 2, Zeile 18 - Zeile 25 Seite 3, Zeile 11 - Zeile 23 ---	18,19
X,P	Seite 6, Zeile 14 - Zeile 19 ---	20,21
X	DE 199 05 877 A (DAIMLER CHRYSLER AG) 17. August 2000 (2000-08-17) Spalte 1, Zeile 3 Spalte 1, Zeile 34 - Zeile 35 Spalte 1, Zeile 47 - Zeile 48 Anspruch 3 ---	18-21
-/--		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

int onales Aktenzeichen

PCT/CH 02/00177

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 97 45474 A (MAANSSON JAN ANDERS EDVIN ;BOOGH LOUIS (CH); PERSTORP AB (SE); PET) 4. Dezember 1997 (1997-12-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1 Seite 4, Absatz 3 Seite 9, Absatz 1 Seite 16, Absatz 2 Seite 16, Absatz 1 Anspruch 9</p> <p>----</p>	18-21
X	<p>US 5 480 944 A (AHARONI SHAUL M) 2. Januar 1996 (1996-01-02) Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 11 Spalte 1, Zeile 49 -Spalte 3, Zeile 5 Spalte 12, Zeile 41 -Spalte 13, Zeile 19 Spalte 13, Zeile 41 -Spalte 14, Zeile 10</p> <p>----</p>	18-21
X	<p>JANG J. & AL.: "Crystallization behavior of poly(ethyleneterephthalate) blended with hyperbranched polymers: the effect of terminal groups and composition of hyperbranched polymers" MACROMOLECULES, Bd. 33, Nr. 5, 2000, Seiten 1864-1870, XP001079109 Zusammenfassung Seite 1864 -Seite 1865 Seite 1869 -Seite 1870</p> <p>-----</p>	18-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Akkuzelchen

PCT/CH 02/00177

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5998565 A	07-12-1999	NL 1001753 C2	30-05-1997
		AT 200300 T	15-04-2001
		AU 7508596 A	19-06-1997
		CA 2238631 A1	05-06-1997
		CN 1207752 A	10-02-1999
		CZ 9801661 A3	14-10-1998
		DE 69612397 D1	10-05-2001
		DE 69612397 T2	08-11-2001
		EP 0866835 A1	30-09-1998
		HU 9900109 A2	28-04-1999
		JP 2000501133 T	02-02-2000
		WO 9719987 A1	05-06-1997
		PL 326944 A1	09-11-1998
US 6099778 A	08-08-2000	AU 5000397 A	22-05-1998
		BR 9712573 A	19-10-1999
		CN 1244207 A	09-02-2000
		EP 0934351 A1	11-08-1999
		PL 333061 A1	08-11-1999
		WO 9818848 A1	07-05-1998
		ZA 9709673 A	21-05-1998
EP 0819716 A	21-01-1998	IT MI961486 A1	19-01-1998
		CA 2209752 A1	18-01-1998
		CN 1174209 A	25-02-1998
		EP 0819716 A2	21-01-1998
		JP 10081739 A	31-03-1998
		US 6245863 B1	12-06-2001
		US 5902864 A	11-05-1999
WO 0174946 A	11-10-2001	WO 0174946 A1	11-10-2001
DE 19905877 A	17-08-2000	DE 19905877 A1	17-08-2000
		WO 0047654 A1	17-08-2000
WO 9745474 A	04-12-1997	SE 509240 C2	21-12-1998
		AU 2985497 A	05-01-1998
		EP 0902803 A1	24-03-1999
		JP 2000511219 T	29-08-2000
		SE 9602019 A	29-11-1997
		WO 9745474 A1	04-12-1997
		US 6225404 B1	01-05-2001
US 5480944 A	02-01-1996	EP 0715639 A1	12-06-1996
		JP 9501730 T	18-02-1997
		WO 9506080 A1	02-03-1995